

524,360

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022511 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 2/20**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008903

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. August 2003 (11.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 927.5 12. August 2002 (12.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans Peter
[DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269 Grünstadt (DE). LANGE,
Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim
(DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstr. 43, 69115
Heidelberg (DE).(74) Anwalt: POHL, MICHAEL; Reitstötter, Kinzebach &
Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing synthetic hydrocarbons, in which 1-olefins are oligomerized with 8
to 30 C atoms.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen,
das die Oligomerisierung von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen umfasst.

WO 2004/022511 A1

Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen, das die Oligomerisation von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen umfasst.

- 10 Kohlenwasserstoffe auf Basis von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen werden als so genannte Grundöle in teil- oder vollsynthetischen Motorenölen verwendet. Die Herstellung dieser Grundöle umfasst als zentralen Schritt die Oligomerisation von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen. In der überwiegenden Zahl der Fälle erfolgt die
- 15 Oligomerisation in Gegenwart von Bortrifluorid und einer protischen Verbindung, die mit Bortrifluorid einen Komplex bilden kann und die üblicherweise auch als Aktivator, Promotor oder Cokatalysator bezeichnet wird. Als Aktivator werden im Stand der Technik insbesondere Alkohole (siehe US 3,149,178, US 3,382,291,
- 20 US 3,780,128, US 4,045,507, US 4,045,508, US 5,284,988, US 5,498,815, EP-A 349 276 und EP-A 1 006 097), Wasser (US 3,763,244, EP-A 349 276, EP-A 1 006 097) und Carbonsäuren (US 3,149,178) genannt. Verschiedentlich wurden auch aprotische Verbindungen wie Ether, Ester aliphatischer Carbonsäuren, Ketone,
- 25 Aldehyde und Säureanhydride als Aktivatoren, Promotoren bzw. Cokatalysatoren vorgeschlagen.

- Die im Stand der Technik beschriebene Oligomerisation von 1-Olefinen in Gegenwart von Bortrifluorid und eines protischen Aktiva-
- 30 tors hat jedoch eine Reihe von Nachteilen. Zum einen ist es erforderlich, bei hohen Konzentrationen an freiem BF_3 zu arbeiten, um eine hinreichende Aktivität des Katalysators und einen ausreichenden Umsatz der 1-Olefine zu erzielen. In der Regel muss man daher die Reaktionsmischung bei der Oligomerisation mit Bortri-
- 35 fluorid übersättigen und hohen Bortrifluorid-Drücken im Reaktor - in der Regel ≥ 2 bar - arbeiten. Der Verbrauch an Bortrifluorid ist folglich hoch und kann selbst bei aufwendigen Rückführungsmaßnahmen nicht unter 2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an 1-Olefin, verringert werden. Der hohe Verbrauch an Bortrifluo-
- 40 rid ist in zweierlei Hinsicht von Nachteil, denn zu den Kosten für das Bortrifluorid selber kommen auch die Kosten für die Entsorgung der bei der Aufarbeitung anfallenden fluorhaltigen Abwässer.

2

Von Nachteil ist weiterhin, dass auf diesem Wege Grundöle der wirtschaftlich besonders interessanten Viskosität von 4 mm²/sec (auch als PAO4 bezeichnet) nur als Koppelprodukte mit Grundölen höherer Viskositätsklassen, z. B. mit 6 bis 8 mm²/sec, erhalten werden. Angaben zu Viskositäten beziehen sich hier und im Folgenden auf die mit einem Ubbelohde-Viskosimeter gemäß DIN 51562-1 bis 4 bestimmte kinematische Viskosität der Grundöle bei 100 °C in mm²/sec, soweit nichts anderes angegeben ist. Grundöle der Viskositätsklasse 5 mm²/sec (PAO5) sind bislang auf diesem Weg nicht zugänglich.

Die Gewinnung von PAO4 erfolgt dabei durch fraktionierte Destillation, wobei zunächst unumgesetztes 1-Olefin und Dimer abgetrennt und anschließend PAO4, das überwiegend aus Trimeren und Tetrameren besteht, von Produkten höherer Viskosität abdestilliert wird. Hierdurch erhöhen sich die Herstellungskosten für PAO4 zusätzlich. Zudem weist das als Destillat erhaltene PAO4 nur einem mäßigen Viskositätsindex auf, was insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von PAO4 in Leichtlaufmotorenölen unerwünscht ist.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die hier geschilderten Probleme zu lösen. So beschreiben beispielsweise die US 5,284,988 und die US 5,498,815 Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen, bei dem zunächst ein 1-Olefin dimerisiert wird. Dieses Dimere wird anschließend isomerisiert und dann mit einem weiteren 1-Olefin in Gegenwart eines Bortrifluorid-Katalysators umgesetzt. Auf diesem Wege kann man ein PAO4 mit einem hohen Viskositätsindex herstellen. Allerdings ist dieses Verfahren sehr aufwendig.

Die WO 01/21675 beschreibt ein Verfahren, bei dem zunächst ein 1-Olefin in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren oligomerisiert wird, hieraus der niedermolekulare Teil abgetrennt und anschließend der niedermolekulare Teil in Gegenwart eines sauren Katalysators, beispielsweise eines Bortrifluorid-Alkoholkomplexes umgesetzt wird. Zum einen sind die verwendeten Metallocen-Katalysatoren teuer. Zudem handelt es sich auch hierbei um eine Koppelproduktion von PAO4 mit Produkten höherer Viskosität.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen durch Oligomerisation von 1-Olefinen in Gegenwart von Bortrifluorid-Katalysatoren bereitzustellen, das mit einem geringeren Bortrifluorid-Verbrauch auskommt. Zudem sollte das Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Viskositätsklassen

3

4 mm²/sec (= PA04) bis 5 mm²/sec (PA05) geeignet sein, ohne dass das Wertprodukt destilliert werden muss.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch
5 ein Verfahren gelöst wird, bei dem man die Oligomerisation bei einem Bortrifluorid-Absolutdruck im Reaktor von nicht mehr als 1,3 bar durchführt, und bei dem das zur Oligomerisation eingesetzte Reaktionsgemisch neben Bortrifluorid und mindestens einer protischen Aktivatorverbindung (im Folgenden Aktivator) wenig-
10 stens eine weitere Verbindung enthält, die ausgewählt ist unter

- aprotischen organischen Verbindungen A2, die unter Ethern mit wenigstens einem Ethersauerstoffatom ausgewählt ist, und
- 15 - Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffen mit 1 bis 6 C-Atomen und 1, 2 oder 3 Halogenatomen, und insbesondere 1, 2 oder 3 Chloratomen,

wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Gesamtmenge an Ver-
20 bindung A1 und A2 im Bereich von 0,8:1 bis 4:1 liegt.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Kohlenwasserstoffs, umfassend die Oligomerisation von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen in Gegenwart
25 von Bortrifluorid und wenigstens einem protischen Aktivator A1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart wenigstens einer weiteren Verbindung durchführt, die ausgewählt ist unter den vorstehend definierten aprotischen organischen Verbindungen A2 und den vorstehend definierten Halogenkohlenwasserstoffen,
30 fen, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffen, wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Gesamtmenge an Verbindung A1 und A2 im Bereich von 0,8:1 bis 4:1 liegt, und der Absolutdruck von Bortrifluorid im Reaktor einen Wert von 1,3 bar nicht übersteigt.

35 Man vermutet, dass durch die Gegenwart des Ethers A2 oder des Halogenkohlenwasserstoffs im Reaktionsgemisch die Aktivität der katalytisch aktiven Bortrifluorid-Spezies - möglicherweise als Folge einer besseren Löslichkeit der katalytisch aktiven Spezies im Reaktionsgemisch und/oder als Folge einer Aciditätssteigerung
40 katalytisch aktiven Spezies - erhöht wird, so dass bei gleicher BF₃-Konzentration ein besserer Umsatz erreicht wird. Vermutlich aus diesen Gründen ist eine hohe Bortrifluorid-Konzentration im Reaktionsgemisch (und folglich ein hoher Bortrifluorid-Druck im Reaktor) zur Erreichung zufriedenstellender Umsätze nicht erforderlich.
45 Zudem lassen sich auf diese Weise auch hohe Umsätze der eingesetzten 1-Olefine erreichen, ohne dass eine verstärkte Bil-

derung von höheren Oligomeren auftritt, so dass sich auf diesem Wege gezielt niedrigviskose Produkte herstellen lassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise bei
5 BF_3 -Konzentrationen durchgeführt, die die Sättigungskonzentration an BF_3 im Reaktionsgemisch bei Reaktionstemperatur und Normaldruck, d. h. einem BF_3 -Partialdruck von 1013 mbar, nicht oder nur unwesentlich, zumindest zu Beginn der Umsetzung, überschreiten. Vorzugsweise beträgt die Konzentration an BF_3 im Reaktionsgemisch
10 nicht mehr als 120 % dieser Sättigungskonzentration und liegt insbesondere bei der Sättigungskonzentration und besonders bevorzugt darunter, z. B. bei höchstens 90 %, bezogen auf den Wert der Sättigungskonzentration. Die Sättigungskonzentration kann vom Fachmann in einfacher Weise durch Einleiten von BF_3 in ein be-
15 stimmtes Volumen der Reaktionsmischung bis zur Sättigung bei Normaldruck und Auswiegen des eingeleiteten BF_3 bestimmt werden.

Dementsprechend beträgt der absolute Druck von Bortrifluorid im Reaktor (d.h. der Partialdruck von Bortrifluorid in einer im Re-
20 aktor befindlichen Gasphase) nicht mehr als 1,3 bar, vorzugsweise nicht mehr als 1,2 bar, insbesondere nicht mehr als 1,1 bar, besonderes bevorzugt nicht mehr als 1,05 bar speziell nicht mehr 1 bar, z.B. 0,5 bis 1,1 bar und speziell 0,8 bis 1,05 bar. Der Bortrifluorid-Druck im Reaktor kann in an sich bekannter Weise ein-
25 gestellt werden, beispielsweise indem man zur Beaufschlagung des Reaktors mit Bortrifluorid, dieses mit einen entsprechenden BF_3 -Partialdruck einspeist, z.B. indem man eine Mischung aus BF_3 mit einem Inertgas in den Reaktor einspeist und/oder die Zufuhrate von BF_3 im Reaktor so einstellt, dass die Sättigungskonzentration
30 nicht erreicht wird.

Die Bortrifluorid-Konzentration im Reaktionsgemisch beträgt daher in der Regel weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und liegt insbesondere im Bereich von 0,1 bis
35 < 2 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 1,8 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Sofern bei der Reaktion eine Phasentrennung in eine erste Phase mit hoher Bortrifluorid-Konzentration und eine zweite Phase mit niedriger Bortrifluorid-Kon-
40 zentration auftritt, beziehen sich diese Aufgaben auf die zweite Phase. Die Gesamtkonzentration an BF_3 in der Reaktionsmischung kann dann auch höher liegen. Sie wird vorzugsweise jedoch einen Wert von 10 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% nicht überschreiten.

45 Das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Gesamtmenge an Verbindung A1 und gegebenenfalls A2 beträgt vorzugsweise nicht mehr als 2,5:1, insbesondere nicht mehr als 2:1 und insbesondere nicht

5

mehr als 1,8:1. Vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis wenigstens 1:1 und insbesondere wenigstens 1,2:1.

Als Verbindungen A1 kommen grundsätzlich alle aus dem Stand der Technik bekannten protischen Aktivatoren in Betracht, die mit dem Bortrifluorid einen Komplex bilden können. Hierzu zählen beispielsweise Wasser, aliphatische oder aromatische Alkohole, z. B. Alkanole mit 1 bis 20 C-Atomen, aliphatische Polyole wie Glycerin, Glykol und Pentaerythrit, Fluorwasserstoff sowie Carbonsäuren, z. B. aliphatische Carbonsäuren wie Essigsäure oder aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure. Bevorzugte Aktivatoren A1 sind ausgewählt unter Alkanolen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen und speziell mit 2 bis 4 C-Atomen und hierunter bevorzugt primäre und sekundäre Alkanole.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass man die Oligomerisation in Gegenwart einer Verbindung A2 und/oder in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs durchführt.

Als Verbindungen A2 kommen grundsätzlich alle aprotischen, vorzugsweise aliphatischen Ether in Betracht, die wenigstens 1, z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5, und vorzugsweise genau 1 Ethersauerstoffatom aufweisen. Aliphatisch bedeutet, dass der Ether keine aromatischen oder cyclischen Gruppen aufweist. Vorzugsweise weisen die Ether keine weiteren funktionellen Gruppen auf. Die Verbindungen A2 weisen vorzugsweise wenigstens 5 C-Atome, z. B. 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 20 C-Atome, auf. Bevorzugte Verbindungen A2 sind Dialkylether mit wenigstens 5 C-Atomen, z. B. 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 20 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Isopropyl-tert.-butylether, Di-n-Butylether, Di-n-Pentylether, Diisopropylether, Di-n-Hexylether, Di-n-Heptylether, Di-n-Octylether und Di-n-Ethylhexylether. Geeignet sind grundsätzlich auch Etherverbindungen der allgemeinen Formel

35



worin R und R' unabhängig voneinander für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, n für 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2 steht und Alk eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2, 3 oder 4 C-Atomen steht. Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen umfasst beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, 2-Propyl, und dergleichen. Alkylen mit 2 bis 4 C-Atomen umfasst beispielsweise 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,2-Butandiyl und 1,4-Butandiyl.

45

Unter den Verbindungen A2 sind solche bevorzugt, deren Donorzahl nach Gutmann (V. Gutmann und E. Wychara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1966, 2, 257) im Bereich von 5 bis 25 und insbesondere im Bereich von 10 bis 20 liegt. Eine Übersicht mit zahlreichen Angaben von Donorzahlen und Methoden zu ihrer Bestimmung findet man in Y. Marcus, Chemical Society Reviews 1993, S. 409-416.

Als Halogenkohlenwasserstoffe sind grundsätzlich alle aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 C-Atomen geeignet, in denen 1, 2 oder 3 der Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind. Halogen umfasst hier insbesondere Fluor, Chlor und Brom und speziell Chlor. Chlorkohlenwasserstoffe sind beispielsweise Dichlormethan, Trichlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan, Chlorpropan, Chlorbutan, Chlorpentan und dergleichen zu nennen. Bevorzugter Chlorkohlenwasserstoff ist Dichlormethan. Geeignet sind auch Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Chlorbromkohlenwasserstoffe.

Wenn man die Oligomerisation in Gegenwart eines Chlorkohlenwasserstoffs durchführt, beträgt die Konzentration des Chlorkohlenwasserstoffs im Reaktionsgemisch vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%. Dichlormethan ist hierbei ein besonders bevorzugter Chlorkohlenwasserstoff.

Sofern man die Oligomerisation in Gegenwart einer Verbindung A2 durchführt, wird man die Verbindungen A1 und A2 in der Regel in einem Molverhältnis von A1:A2 im Bereich von 5:1 bis 1:20, vorzugsweise 3:1 bis 1:10 und insbesondere 2:1 bis 1:5 einsetzen.

Vorzugsweise wählt man Art und Menge der Verbindung A2 so, dass die mittlere Donorzahl von Verbindung A1 und A2, gemittelt über den Molenbruch von A1 und A2 im Bereich von 15 bis 34 und insbesondere im Bereich von 15 bis 28 liegt.

Sofern die Oligomerisation in Gegenwart einer Verbindung A2 durchgeführt wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die mittlere Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Verbindungen A1 und A2, gemittelt über den Molenbruch von A1 und A2, im Bereich von 4 bis 8 und insbesondere im Bereich von 4,5 bis 7 liegt. Die Verbindung A1 ist dann vorzugsweise ausgewählt unter Alkanolen mit 2 bis 6 und insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und 2-Butanol. Unter diesen Bedingungen bilden in der Regel das zu oligomerisierende Gemisch, Bortrifluorid sowie die Verbindung A1, A2 und gegebenenfalls der Halogenkohlenwasserstoff eine homogene Phase. In dieser Ausführungs-

form kann die Reaktion in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Chlorkohlenwasserstoffs durchgeführt werden.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Art und Menge von Verbindung A1 sowie Art und Menge der gegebenenfalls eingesetzten Verbindung A2 sowie Art und Menge des gegebenenfalls eingesetzten Chlorkohlenwasserstoffs so gewählt, dass die Löslichkeit von freiem BF_3 und dem durch Verbindungen A1 und A2 gebundenen Bortrifluorid im Reaktorausstrag nach Beendigung der Oligomerisation weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,8 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt die Löslichkeit des Bortrifluorids im Reaktorausstrag wenigstens 0,4 Gew.-% und insbesondere wenigstens 0,5 Gew.-%. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine erste Phase mit hoher BF_3 -Konzentration und eine zweite, an BF_3 arme, hingegen an Produkt bzw. Edukt reiche, Phase. Die beiden Phasen liegen dabei in Form einer feinen, über einen Zeitraum von 3 min weitgehend stabilen Emulsion vor.

Die Verbindung A1 ist dann vorzugsweise ausgewählt unter Wasser, Alkanolen mit 1 bis 3 C-Atomen und Fluorwasserstoff. Sofern eine Verbindung A2 eingesetzt wird, ist diese vorzugsweise ausgewählt unter Dialkylethern mit 5 bis 10 und vorzugsweise 5 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Eine solch geringe Löslichkeit lässt sich beispielsweise dadurch erzielen, dass man als Verbindung A1 Ethanol, Isopropanol oder n-Propanol in Kombination mit einem Chlorkohlenwasserstoff und in Abwesenheit einer Verbindung A2 einsetzt. Hinsichtlich der Art und Menge des Chlorkohlenwasserstoffs gilt das oben Gesagte.

Alternativ kann man eine solche Löslichkeit auch dadurch realisieren, dass man als Verbindung A1 Methanol, Wasser oder Fluorwasserstoff und als Verbindung A2 einen Dialkylether mit wenigstens 5 und vorzugsweise 5 bis 8 C-Atomen einsetzt. Das Molverhältnis von Verbindung A1 zur Verbindung A2 liegt dann vorzugsweise im Bereich von 1:2 bis 1:20.

Die Bortrifluorid-Konzentration im Reaktionsgemisch beträgt in dieser Ausführungsform vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,7 bis 5 Gew.-%. Bortrifluorid-Konzentrationen oberhalb 3 Gew.-% beeinträchtigen in diesem Fall den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht, denn auf Grund der Phasentrennung in eine erste Bortrifluorid-reiche Katalysatorphase und eine zweite Bortrifluorid-arme Edukt/Produkt-Phase kann der Katalysator in einfachster Weise vom Reaktionsgemisch abgetrennt und in die Oligomerisationsreaktion zurückgeführt werden. Andererseits ist die Aktivität des Bortrifluorid-Komplexes in der Reaktionsmi-

schung - vermutlich auf Grund der feinen Verteilung der BF_3 -reichen Phase in die BF_3 -arme Phase - hinreichend hoch, um einen raschen Umsatz zu bewirken.

- 5 Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass unter diesen Reaktionsbedingungen die Oligomerisierung des 1-Olefins bzw. die Weiterreaktion des Dimeren in der ersten Phase mit hoher BF_3 -Konzentration stattfindet, wobei aus der zweiten Phase ständig 1-Olefin bzw. Dimer in die erste Phase diffundiert und umgekehrt
- 10 das Oligomerisierungsprodukt auf Grund seiner geringen Löslichkeit in der ersten Phase von dort in die zweite Phase wandert. Auf diese Weise kommt es zu einer Reaktionsbeschleunigung in der komplexreichen Phase, was insgesamt zu höheren Umsätzen führt.
- 15 Einsatzstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren sind 1-Olefine, d. h. aliphatische, acyclische Kohlenwasserstoffe mit einer terminalen Doppelbindung, die eine Vinylstruktur ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) oder eine Vinylidenstruktur ($\text{CH}_2=\text{CRR}'$) aufweisen kann, wobei R und R' für gesättigte aliphatische, acyclische Kohlenwasserstoffreste stehen.
- 20 hen. Erfindungsgemäß bevorzugt umfassen die zu oligomerisierenden 1-Olefine zu wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere zu wenigstens 80 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-% 1-Olefine mit Vinylstruktur.
- 25 Einsatzstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren sind insbesondere 1-Olefine mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Oligomeren mit einer Viskosität von etwa $4 \text{ mm}^2/\text{sec}$ bis etwa $5 \text{ mm}^2/\text{sec}$ (PAO4 und PAO5). Unter den 1-Olefinen sind solche bevorzugt, die einen geringen Verzweigungsgrad haben.
- 30

Insbesondere weisen wenigstens 90 Gew.-% der zur Oligomerisation eingesetzten 1-Olefine Struktureinheiten der Formel $(\text{CH}_2)_n$ auf, worin n für eine ganze Zahl steht, die einen Wert von mindestens

35 5, beispielsweise einen Wert von 5 bis 20 und insbesondere von 6 bis 12 aufweist.

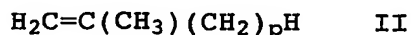
Hierzu zählen lineare, d. h. unverzweigte 1-Olefine der allgemeinen Formel I

40



worin $q+2$ der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des Olefins entspricht, 2-Methyl-1-olefine der allgemeinen Formel II

45



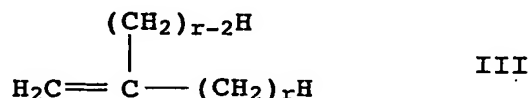
worin p+3 der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des Olefins entspricht. Olefine der Formel II werden auch als 2-Methyl- α -olefine bezeichnet.

5 Beispiele für Olefine der allgemeinen Formel I sind 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und 1-Eicosaen. Beispiele für Olefine der Formel II sind 2-Methylocten-1, 2-Methyldecen-1, 2-Methyldodecen-1 und dergleichen.

10

Geeignete 1-Olefine sind grundsätzlich auch die Dimerisierungsprodukte von linearen 1-Olefinen mit 4 bis 14 C-Atomen, die zu einem hohen Anteil, in der Regel > 95 %, aus Vinyliden-Olefinen der Formel III

15



20 bestehen. In Formel III entspricht der Wert r der Kohlenstoffanzahl der zur Dimerisierung eingesetzten linearen α -Olefine.

Im Hinblick auf die Herstellung von PA04 und PA05 werden zur Oligomerisation Olefine eingesetzt, die 8 bis 14 und insbesondere 10

25 bis 12 C-Atome aufweisen.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung, die insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von PA04 von Interesse ist, umfasst das zu oligomerisierende 1-Olefin zu wenigstens 90 Gew.-%

30 und insbesondere zu wenigstens 99 Gew.-% 1-Decen. In einer weiteren speziellen Ausführungsform, die insbesondere für die Herstellung von PA05 von Interesse ist, umfasst das zu oligomerisierende 1-Olefin zu wenigstens 90 Gew.-% und insbesondere zu wenigstens 99 Gew.-% 1-Dodecen.

35

Im erfindungsgemäßen Verfahren umfasst das Reaktionsgemisch neben dem 1-Olefin als Einsatzstoff, Bortrifluorid, Aktivatorverbindung A1, gegebenenfalls Verbindung A2 und gegebenenfalls Chlorkohlenwasserstoff üblicherweise keine weiteren Komponenten, d. h. der

40 Anteil an davon verschiedenen Komponenten beträgt weniger als 1 Gew.-%. Es versteht sich von selber, dass es sich bei etwa vorhandenen Fremdkomponenten um inerte Komponenten handelt. In einer anderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man das Reaktionsgemisch auch mit einem inerten Lösungsmittel verdün-

45 nen. Inerte Lösungsmittel sind dabei solche, die mit dem Bortrifluorid keine Komplexe bilden, beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan, n-Octan, n-Decan, Cyclohexan, Cyclopent-

10

tan und dergleichen. Der Anteil an Lösungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung (Einsatzstoffe, BF_3 , Verbindung A1, A2, Chlorkohlenwasserstoff und Lösungsmittel) beträgt dann in der Regel 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

5

Bei der Durchführung der Oligomerisation bringt man die zu oligomerisierenden 1-Olefine mit Bortrifluorid und wenigstens einem protischen Aktivator sowie wenigstens einer weiteren Verbindung, ausgewählt unter den aprotisch organischen Verbindungen A2 und

10 den Chlorkohlenwasserstoffen, in dem gewünschten Mengenverhältnis in Kontakt. Das Inkontaktbringen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei sich die einzelnen Maßnahmen üblicherweise danach richten, ob die Reaktion kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt wird.

15

Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung kann man beispielsweise so vorgehen, dass man zunächst das zu oligomerisierende Olefin oder einen Teil davon, z. B. 10 bis 50 Gew.-%, mit der Verbindung A1 und gegebenenfalls der Verbindung A2 und/oder dem

20 Chlorkohlenwasserstoff vorlegt, anschließend bei einer Temperatur unterhalb der Reaktionstemperatur die gewünschte Menge an Bortrifluorid einleitet, wobei man in der Regel für eine gute Durchmischung sorgen wird. Dann wird man die Mischung auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmen und die Temperaturen beibehalten,

25 bis der gewünschte Umsatz erreicht ist, wobei man vor oder während des Erwärmens oder im Verlauf der Reaktion weiteres 1-Olefin zuführen kann. Die Zugabe von Bortrifluorid kann als gasförmiges Bortrifluorid oder in Form eines Komplexes aus Bortrifluorid und der Verbindung A1 und gegebenenfalls der Verbindung A2, gegebenenfalls gelöst in dem Chlorkohlenwasserstoff, zugegeben werden.

30 Selbstverständlich kann man auch einen Teil des Bortrifluorids als Komplex und einen anderen Teil in gasförmiger Form zugeben. In einer anderen Variante legt man einen Teil des Bortrifluorids sowie die Verbindung A1, gegebenenfalls A2 und/oder den Chlorkohlenwasserstoff im Reaktor vor, gibt dann das zu oligomerisierende

35 1-Olefin bei einer Temperatur unterhalb der Oligomerisationstemperatur zu, erwärmt auf Oligomerisationstemperatur und gibt dann weiteres Bortrifluorid zu, bis das gewünschte Molverhältnis von Bortrifluorid zur Gesamtmenge an Verbindung A1 und A2 im gewünschten Bereich liegt. Das Vorlegen des Bortrifluorids kann

40 dergestalt erfolgen, dass man aus Bortrifluorid, der Verbindung A1 und gegebenenfalls A2 in einem separaten Reaktionsgefäß einen Komplex erzeugt und diesen dann im Reaktionsgefäß vorlegt. Selbstverständlich kann man auch zunächst die Verbindung A1, gegebenenfalls die Verbindung A2 und gegebenenfalls den Chlorkohlenwasserstoff vorlegen und dann Bortrifluorid in der gewünschten

45

Menge in das Reaktionsgefäß einleiten. Es versteht sich von selber, dass diese Schritte unter Durchmischung erfolgen.

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung wird man in der Regel
5 so vorgehen, dass man kontinuierlich das zu oligomerisierende
1-Olefin, Bortrifluorid, die Verbindung A1 sowie die Verbindung
A2 und/oder den Chlorkohlenwasserstoff in den gewünschten Mengen-
verhältnissen einer Reaktionszone zuführt und kontinuierlich Oli-
gomerisationsprodukt entnimmt. Das Bortrifluorid kann dabei ganz
10 oder teilweise als Mischung mit der Verbindung A1 und/oder der
Verbindung A2 zudosiert werden. Häufig wird man BF_3 und die Ver-
bindung A1 und gegebenenfalls die Verbindung A2 separat, vorzugs-
weise jedoch in räumlicher Nachbarschaft zueinander, idealerweise
über Mehrstoffdüsen in den Reaktor einbringen.

15 Die für die Oligomerisation erforderliche Reaktionstemperatur
liegt üblicherweise im Bereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und vorzugs-
weise im Bereich von $+0$ bis $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Höhere Temperaturen können
grundsätzlich angewendet werden, sind jedoch in der Regel nicht
20 erforderlich und hinsichtlich eines hohen Viskositätsindex von
Nachteil. Üblicherweise erfolgt die Umsetzung bei Normaldruck
oder bei einem leicht erhöhten Druck, z. B. bis 1,5 bar, wobei
ein BF_3 -Partialdruck von 1,3 bar, vorzugsweise von 1,2 bar, insbe-
sondere von 1,1 bar und speziell von Normaldruck (1013 mbar),
25 nicht überschritten wird. Höhere Drücke, insbesondere höhere
 BF_3 -Drücke von $> 1,5$ bar oder gar ≥ 2 bar, wie im Stand der Tech-
nik gefordert, sind zur Erzielung ausreichender Umsätze nicht er-
forderlich und von Nachteil hinsichtlich des Viskositätsindex der
bei der Oligomerisation erhaltenen Produkte.

30 Nach Beendigung wird die Reaktion durch Deaktivierung des Bortri-
fluorids in an sich bekannter Weise abgebrochen. Üblicherweise
erfolgt die Deaktivierung durch Zugabe ausreichender Mengen eines
Abbruchmittels. Hierunter versteht man Verbindungen, die mit Bor-
35 trifluorid Komplexe bilden. Die Menge an Abbruchmittel wird dabei
so gewählt, dass das Molverhältnis aller Verbindungen, die mit
Bortrifluorid Komplexe bilden, einen Wert von 1,25:1, insbeson-
dere einen Wert von 2:1 und besonders bevorzugt einen Wert von
3:1 überschreitet. Geeignete Abbruchmittel sind insbesondere Was-
40 ser, Methanol, Ethanol, Acetonitril, Natriumfluorid, wässriger
Ammoniak und Natronlauge. Nicht zuletzt wird man aus Kostengrün-
den zur Deaktivierung Wasser als Abbruchmittel verwenden.

Sofern allerdings das Bortrifluorid in die Reaktion zurückgeführt
45 werden soll, empfiehlt es sich, den Abbruch der Reaktion durch
Zugabe ausreichender Mengen an Verbindung A1 herbeizuführen. Bei-
spielsweise kommt es im Fall des Methanols zu einer Phasentren-

12

nung, wobei sich eine an BF_3 -reiche Phase abscheidet, die gegebenenfalls nach Zufuhr von weiterem BF_3 in die Oligomerisationsreaktion zurückgeführt werden kann. Es versteht sich von selbst, dass man gerade nur soviel an Verbindung A1 zusetzt, dass eine Abscheidung einer BF_3 -reichen Phase auftritt. Insbesondere wird man bei kontinuierlicher Reaktionsführung gerade soviel an BF_3 -reicher Phase abscheiden, dass die darin enthaltene Menge an Verbindung A1 der für die Oligomerisation benötigten Menge an Verbindung A1 entspricht.

10

Sofern bei der Reaktion eine Phasentrennung in eine komplexreiche und eine BF_3 -arme Phase auftritt, empfiehlt es sich, zunächst die BF_3 -reiche Phase, die vergleichsweise wenig Reaktionsprodukt enthält, abzutrennen und rückzuführen. Die komplexarme Phase wird anschließend mit der gewünschten Menge an Abbruchmittel behandelt. Die Abtrennung der BF_3 -reichen Phase erfolgt in an sich bekannter Weise nach Phasentrennung mit oder ohne Hilfsmittel, wie Koaleszierfiltern oder Koaleszenzrohren, in Phasentrenngefäßen.

20 Nach Abbruch der Reaktion erfolgt eine übliche Aufarbeitung. Hierzu kann man beispielsweise die Reaktionsmischung mit Wasser waschen, um anorganische Verbindungen und gegebenenfalls Verbindungen A1 zu entfernen. Anschließend wird man destillativ aufarbeiten, um Restmengen an Lösungsmittel, nicht umgesetztem 1-Olefine und 1-Olefin-Dimeren abzutrennen. Der Rückstand enthält dann das gewünschte Olefinoligomere. Liegt die Viskosität des Rückstands zu niedrig, kann man durch weiteres Abdestillieren von Trimer die Viskosität erhöhen. Liegt sie zu hoch, kann man etwas Trimer-Destillat zusetzen. In jedem Fall ist die Hauptmenge des Produkts, d. h. mehr als 80 % und insbesondere mehr als 90 %, ein Sumpfprodukt und kein Destillat.

Das dabei erhaltene Oligomerisationsprodukt weist in der Regel noch ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf, die sich bei einer Verwendung als Grundöl von Motorenölen störend auswirken. Daher wird man das erhaltene Oligomerisationsprodukt in der Regel zur Absättigung dieser Doppelbindungen einer Hydrierung unterwerfen. Die Hydrierung erfolgt üblicherweise als katalytische Hydrierung an einem Übergangsmetallkatalysator nach an sich bekannten Verfahren wie sie auch im eingangs genannten Stand der Technik zitiert werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren umfassen als katalytisch aktive Spezies in der Regel wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppen VI, VIII oder I, z. B. Platin, Palladium, Nickel, Kupfer, Chrom oder Kombinationen dieser Metalle. Die katalytisch aktive Spezies wird vorzugsweise als Heterogen-Katalysator, insbesondere in geträgerter Form, eingesetzt. Als Trägermaterialien kommen z. B. Aktivkohle, Kieselgur, Aluminiumoxid,

13

Zeolithe, TiO_2 , ZrO_2 und dergleichen in Betracht. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Platin auf Aktivkohle, Palladium auf Aktivkohle, Raney-Nickel, Nickel auf Kieselgel, Kupferchromid, Kupfer/Palladium-Katalysatoren, die auf Aluminiumoxid geträgert sind und dergleichen. Der zur Hydrierung erforderliche Wasserstoffpartialdruck liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 600 und vorzugsweise 5 bis 200 bar. Die Hydriertemperatur liegt häufig im Bereich von 30 bis 300 °C und insbesondere im Bereich von 100 bis 200 °C. Die Hydrierung erfolgt in der Regel so lange, bis eine mehr oder weniger vollständige Sättigung der olefinischen Doppelbindungen erreicht ist. Der Anteil an nicht hydrierten Doppelbindungen kann in einfacher Weise über die Iodzahl oder die Bromzahl (in Anlehnung an DIN 51774) bestimmt werden. Üblicherweise weisen die Hydrierungsprodukte Iodzahlen unterhalb 1,0 und insbesondere unterhalb 0,2 auf.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen der Zugabe einer aprotisch organischen Verbindung A2 und/oder eines Chlorkohlenwasserstoffs zur Reaktionsmischung lässt sich der Verbrauch an Bortrifluorid bei der Oligomerisation im Vergleich zu den Verfahren des Stands der Technik deutlich absenken. Der BF_3 -Verbrauch beträgt in der Regel weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf die zu oligomerisierenden 1-Olefine. Die erreichten Umsätze an 1-Olefinen liegen deutlich oberhalb den Umsätzen, die ohne Zusatz an Verbindung A2 und/oder Chlorkohlenwasserstoff erreicht werden. Überraschenderweise gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die gezielte Herstellung von niedrigviskosen Produkten mit Viskositäten von etwa 4 bis 5 mm^2/sec , also von PAO4 und PAO5, ohne die Bildung von Koppelprodukten höherer Viskositätsklassen. Dies überrascht insbesondere, da bislang eine gezielte Herstellung von PAO5 nicht beschrieben wurde. Eine destillative Gewinnung dieser Komponenten aus der Oligomerisationsmischung ist anders als im Stand der Technik nicht erforderlich. Überraschenderweise sind zudem die Viskositätsindizes der erfindungsgemäß erhaltenen Oligomere deutlich größer als die Viskositätsindizes von Produkten, die auf destillativem Wege aus Oligomerisationsprodukten erhalten werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Oligomere sind daher neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie weisen in der Regel Viskositäten (bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis 4 mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters bei 100 °C) im Bereich von 3,5 mm^2/sec bis 8 mm^2/sec bei einem Viskositätsindex (bestimmt gemäß ISO 2909 aus den Viskositäten bei 40 °C und 100 °C) von in der Regel ≥ 128 bis 140 (bei einer Viskosität von etwa 4 mm^2/sec) und ≥ 135 bis 150 (bei einer Viskosität von 5 mm^2/sec bis 8 mm^2/sec) auf.

14

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung.

I. Analytik

5

Viskosimetrische Untersuchung:

Die Viskositäten der Oligomerisationsprodukte wurden gemäß DIN 51562-1 bis 4 mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters bei der
 10 jeweils angegebenen Temperatur bestimmt. Die angegebene Viskosität ist die kinematische Viskosität. Der Viskositätsindex wurde in üblicher Weise aus den Werten der Viskosität bei 40 °C und 100 °C ermittelt (gemäß ISO 2909).

15 Im Folgenden werden nachstehende Abkürzungen verwendet:

Tabelle 1: Donorzahlen

	<u>Abkürzung</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Donorzahl*</u>
20	BuOH	n-Butanol	29
	PeOH	n-Pentanol	25
	MeOH	Methanol	30
	EtOH	Ethanol	32
25	i-PrOH	Isopropanol	36
	n-PrOH	n-Propanol	33**
	IBTBE	Isobutyl-tert.-butylether	16**
	MTBE	Methyl-tert.-butylether	14**
	DHE	Dihexylether	19**
30	DOE	Diocylether	19**
	DIPE	Diisopropylether	19**

* nach Gutmann (siehe Y. Marcus, Chemical Society Reviews, 1993, S. 410)

35 ** eigene Messungen nach der von Gutmann beschriebenen Methode

II. Oligomerisation von 1-Olefinen

Allgemeine Vorschrift A:

40

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr für Bortrifluorid, Gasableitungsrohr mit Blasen-
 45 zähler und Magnetrührer wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Verbindung A1 und gegebenenfalls A2 und gegebenenfalls Dichlormethan vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Dann leitete man 10 mmol Bortrifluorid unter Beibehaltung der Temperatur ein. Danach gab man 140 g 1-Decen unter Kühlung zu. Man entfernte das

15

Wärmebad und ließ auf 30 °C erwärmen. Dann leitete man unter intensivem Rühren 10 mmol (oder 5 mmol - siehe Tabelle 2) Bortri-
fluorid innerhalb 10 Minuten in das Reaktionsgemisch ein. An-
schließend behielt man 2 h eine Temperatur von 30 °C bei. Dann gab
5 man unter intensivem Rühren 200 ml Eiswasser bei 30 °C zu. Nach
15 Minuten Phasenseparation wurde die wässrige Phase abgetrennt
und die organische Phase zweimal mit je 200 ml Wasser nachgewa-
schen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend in einen
Rotationsverdampfer von Lösemittel, 1-Decen und Decen-Dimeren be-
10 freit. Hierzu erniedrigte man den Druck langsam auf 0,1 mbar und
erhöhte die Temperatur kontinuierlich auf 150 °C. Nach 30 Minuten
bei 150 °C und 0,1 mbar erhält man ein Produkt, das weniger als
2 Gew.-% Dimer enthält. Hiervon wurde die Viskosität in der oben
beschriebenen Weise bestimmt. Die Viskosität bei 100 °C sowie der
15 Viskositätsindex [VI] ist Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2

20	Bei- spiel	Verbindung A1		Verbindung A2		BF ₃ [mmol]	Dichlor- methan [g]	Ausbeute [%] *
		Typ	Menge [mmol]	Typ	Menge [mmol]			
	V1	PeOH	10	-	-	20	-	11
	1	PeOH	5	IBTBE	5	20	-	29
	2	PeOH	6	DHE	4	20	-	50
25	3	PeOH	5	DHE	5	20	-	87
	V2	BuOH	10	-	-	20	-	40
	4	BuOH	5	MTBE	5	20	-	81
	5	MeOH	5	DHE	5	20	-	42
30	6	PeOH	5	DOE	2,5	20	15	86
	7	PeOH	5	DIPE	2,5	20	15	40
	8	BuOH	5	DOE	2,5	20	15	86
	9	BuOH	15	-	-	20	15	86
35	10	BuOH	7,5	-	-	15	15	72
	11	BuOH	7,5	DOE	2,5	20	15	93
	12**	n-PrOH	15	-	-	20	15	n.b.
	13**	i-PrOH	15	-	-	20	15	83
40	14**	EtOH	15	-	-	20	15	87

* Gew.-%, bezogen auf eingesetztes 1-Decen;

n.b. = nicht bestimmt

** Emulsion

Tabelle 3

	Beispiel	Viskosität 100 °C [mm ² /sec]	VI*
5	V1	n.b.	n.b.
	1	3,89	131
	2	3,96	133
	3	5,12	136
10	V2	3,98	129
	4	4,03	133
	5	3,94	132
	6	6,17	141
15	7	n.b.	n.b.
	8	7,54	147
	9	5,89	143
	10	4,41	133
20	11	6,31	143

* Viskositätsindex (nach ISO 2909)

Allgemeine Vorschrift B

- 25 In einem 1 l-Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr, Gasableitungsrohr mit Blasenähler und Magnetrührer wurden 210 g 1-Decen mit der in Tabelle 4 angegebenen Menge eines Bortrifluorid-Methancomplexes (1:1 mol/mol) versetzt. Dann wurde innerhalb 10 Minuten die Restmenge an Bortrifluorid eingeleitet. Unter intensivem Rühren wurde die Reaktionsmischung 2 h bei 30 °C gehalten. Dann schaltete man den Rührer ab und ließ die Phasen 30 Minuten trennen. Dann wurde die untere, komplexreiche Phase abgezogen und die obere Phase (Produktphase) in der für Vorschrift A angegebenen Weise mit Wasser gewaschen
- 35 und aufgearbeitet. Die Einsatzmengen und Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Tabelle 4

Bei- spiel	Verbindung A1		Verbindung A2		BF ₃ [mmol]	BF ₃ -Ver- lust [Gew.-%]	Ausbeute [%]
	Typ	Menge [mmol]	Typ	Menge [mmol]			
16	MeOH	10	MTBE	100	200	0,8	94
17	MeOH	4	MTBE	40	90	0,8	91

17

Tabelle 5

5	Beispiel	Viskosität 100 °C [mm ² /sec]	VI*
	16	4,33	129
	17	3,92	126

* Viskositätsindex (nach ISO 2909)

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen, umfassend die Oligomerisation von 1-Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen in Gegenwart von Bortrifluorid und wenigstens einer protischen Aktivatorverbindung A1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart wenigstens einer weiteren Verbindung durchführt, die ausgewählt ist unter:
- aprotischen organischen Verbindungen A2, die unter Ethern mit wenigstens einem Ethersauerstoffatom ausgewählt ist, und
 - Halogenkohlenwasserstoffen mit 1 bis 6 C-Atomen und 1, 2 oder 3 Halogenatomen,
- wobei das Molverhältnis von Bortrifluorid zur Gesamtmenge an Verbindung A1 und A2 im Bereich von 0,8:1 bis 4:1 liegt, und der Absolutdruck von Bortrifluorid im Reaktor einen Wert von 1,3 bar nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisation bei einer Bortrifluorid-Konzentration unterhalb der Sättigungskonzentration von Bortrifluorid in der Reaktionsmischung bei einem BF_3 -Druck von 1 bar und Reaktionstemperatur durchführt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an Bortrifluorid in der Reaktionsmischung im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivatorverbindung A1 ausgewählt ist unter Alkanolen mit 1 bis 10 C-Atomen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A2 ausgewählt ist unter Dialkylethern mit wenigstens 5 C-Atomen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisation in Gegenwart von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, wenigstens eines Chlorkohlenwasserstoffs durchführt.

19

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisation in Gegenwart der Verbindung A2 durchführt, wobei das Molverhältnis von Verbindung A1 zu Verbindung A2 im Bereich von 5:1 bis 1:20 liegt.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Verbindungen A1 und A2, gemittelt über den Molenbruch von A1 und A2, im Bereich von 4 bis 7 liegt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivatorverbindung A1 ausgewählt ist unter Alkanolen mit 2 bis 6 C-Atomen.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Art und Menge von Verbindung A1, gegebenenfalls A2 sowie gegebenenfalls die Art und Menge des Chlorkohlenwasserstoffs so gewählt sind, dass eine Phasentrennung in eine erste Phase mit hoher BF_3 -Konzentration und eine
- 20 zweite Phase mit niedriger BF_3 -Konzentration auftritt, wobei die Löslichkeit von BF_3 in der zweiten Phase weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zweiten Phase, beträgt.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivatorverbindung A1 ausgewählt ist unter Wasser, Methanol und Fluorwasserstoff, und die wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt ist unter Dialkylethern mit 5 bis 10 C-Atomen als Verbindung A2.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Verbindung A1 zu Verbindung A2 im Bereich von 1:2 bis 1:20 liegt.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomerisation in Abwesenheit einer Verbindung A2 durchgeführt wird und die Verbindung A1 ausgewählt ist unter Ethanol, Isopropanol und n-Propanol.
- 40 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90 Gew.-% der zur Oligomerisation eingesetzten 1-Olefine Struktureinheiten der Formel $(\text{CH}_2)_n$ aufweisen, worin n für eine ganze Zahl steht, die einen Wert von wenigstens 5 aufweist.

20

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens 90 % der zur Oligomerisation eingesetzten 1-Olefine unter unverzweigten α -Olefinen und 2-Methyl- α -olefinen ausgewählt sind.

5

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zu oligomerisierenden 1-Olefine 8 bis 12 C-Atome aufweisen.

- 10 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zu oligomerisierenden 1-Olefine zu wenigstens 90 Gew.-% 1-Decen enthalten.

- 15 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zu oligomerisierenden 1-Olefine zu wenigstens 90 Gew.-% 1-Dodecen enthalten.

- 20 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomerisation bei Temperaturen im Bereich von -20 bis +40 °C durchgeführt wird.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Oligomerisierungsprodukt einer katalytischen Hydrierung unterwirft.

25

21. Synthetischer Kohlenwasserstoff, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C2/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 634 381 A (ALBEMARLE CORP) 18 January 1995 (1995-01-18) page 2, line 1 - line 4 page 2, line 29 -page 3, line 25 table I ---	1-5, 7-11, 13-21
X	US 5 744 676 A (IRWIN ROBERT G ET AL) 28 April 1998 (1998-04-28) column 2, line 31 - line 45 column 3, line 10 - line 22 column 3, line 34 -column 4, line 35 examples --- -/--	1-5, 7-11, 13-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2003

Date of mailing of the international search report

15/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/EP 03/08903

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 045 508 A (CUPPLES BARRETT L ET AL) 30 August 1977 (1977-08-30) cited in the application column 3, line 31 -column 4, line 7 ---	1-21
A	US 3 382 291 A (BRENNAN JAMES A) 7 May 1968 (1968-05-07) cited in the application example 1 ---	1-21
A	US 5 284 988 A (SCHAERL JR ROBERT A ET AL) 8 February 1994 (1994-02-08) cited in the application examples -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08903

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0634381	A	18-01-1995	US 5396013 A	07-03-1995
			CA 2126388 A1	13-01-1995
			DE 69412937 D1	08-10-1998
			DE 69412937 T2	14-01-1999
			EP 0634381 A1	18-01-1995
			JP 7173083 A	11-07-1995
			ZA 9405054 A	01-03-1995
US 5744676	A	28-04-1998	NONE	
US 4045508	A	30-08-1977	DE 2651637 A1	02-06-1977
			FR 2332289 A1	17-06-1977
			GB 1497524 A	12-01-1978
			JP 1336454 C	11-09-1986
			JP 52065204 A	30-05-1977
			JP 61000326 B	08-01-1986
			NL 7612195 A ,B,	24-05-1977
US 3382291	A	07-05-1968	DE 1593358 A1	23-07-1970
			FR 1494739 A	15-09-1967
			GB 1121335 A	24-07-1968
			NL 6604079 A ,B	24-10-1966
US 5284988	A	08-02-1994	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C2/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 634 381 A (ALBEMARLE CORP) 18. Januar 1995 (1995-01-18) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 25 Tabelle I ---	1-5, 7-11, 13-21
X	US 5 744 676 A (IRWIN ROBERT G ET AL) 28. April 1998 (1998-04-28) Spalte 2, Zeile 31 - Zeile 45 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 22 Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 35 Beispiele --- -/--	1-5, 7-11, 13-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 045 508 A (CUPPLES BARRETT L ET AL) 30. August 1977 (1977-08-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 31 -Spalte 4, Zeile 7 ----	1-21
A	US 3 382 291 A (BRENNAN JAMES A) 7. Mai 1968 (1968-05-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ----	1-21
A	US 5 284 988 A (SCHAERL JR ROBERT A ET AL) 8. Februar 1994 (1994-02-08) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1-21

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Patentsymbol

PCT/EP 03/08903

Im Rechenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0634381 A	18-01-1995	US 5396013 A CA 2126388 A1 DE 69412937 D1 DE 69412937 T2 EP 0634381 A1 JP 7173083 A ZA 9405054 A	07-03-1995 13-01-1995 08-10-1998 14-01-1999 18-01-1995 11-07-1995 01-03-1995
US 5744676 A	28-04-1998	KEINE	
US 4045508 A	30-08-1977	DE 2651637 A1 FR 2332289 A1 GB 1497524 A JP 1336454 C JP 52065204 A JP 61000326 B NL 7612195 A ,B,	02-06-1977 17-06-1977 12-01-1978 11-09-1986 30-05-1977 08-01-1986 24-05-1977
US 3382291 A	07-05-1968	DE 1593358 A1 FR 1494739 A GB 1121335 A NL 6604079 A ,B	23-07-1970 15-09-1967 24-07-1968 24-10-1966
US 5284988 A	08-02-1994	KEINE	